

4. Material und Methode

4.1. Die untersuchten Vollkeramiksysteme

4.1.1. Herstellung der Prüfkörper aus Zirconia-TZP und VITA In-Ceram Zirconia

In dieser Studie wurden die beiden Vollkeramikhartkerngerüstmaterialien ZIRCONIA-TZP (Metoxit AG, Thayingen / Schweiz) und VITA IN-CERAM ZIRCONIA (VITA Zahnfabrik, Bad Säckingen / Deutschland) auf ihre Verbundfestigkeit mit entsprechenden Verblendkeramiken untersucht.

Zur Testung des Haftverbundes im Schertest nach SCHMITZ-SCHULMEYER wurden würfelförmige Prüfkörper aus Zirconia-TZP und In-Ceram Zirconia, mit einer Kantenlänge von 5,9 x 5,9 x 5,9 mm benötigt. Die Erstellung der Zirconia-TZP Würfel erfolgte aus industriell gesinterten Blöcken im CAD/CAM. Die In-Ceram Zirconia Prüflinge wurden im Kopierschleifverfahren erstellt. Die Prüfkörperwürfel für diese Untersuchungen wurden mit den genannten Verfahren maßgenau bearbeitet und durch die Herstellerfirmen in entsprechender Form und Größe geliefert. Der Vorteil dieser Vorgehensweise beruht auf der hohen Homogenität und Endfestigkeit sowie einer zugleich exakteren Maßhaltigkeit der Keramikprüfkörper im Gegensatz zur herkömmlichen Sintermethode.

4.1.2. Bearbeitung und Oberflächenkonditionierung der Verblendfläche

Die zur Beschichtung mit der Verblendkeramik vorgesehene Würfeloberfläche aller Prüfkörper wurde mit Aluminiumoxid der Korngröße 120 µm bei 3 bar für ca. 20 s gestrahlt, im Ultraschallbad und mit dem Dampfstrahler gereinigt sowie mit Aceton entfettet.

Bei einer Hälfte der Prüfkörper erfolgte danach die Konditionierung der Verblendfläche mit Silizium im Ionenimplantationsverfahren (siehe Kapitel 4.2.). Bei

der anderen nichtmodifizierten Hälfte der Probekörper erfolgte im Anschluss an das Sandstrahlen und Reinigen, sofort die Beschichtung mit der Verblendkeramik.

4.1.3. Die verwendeten Keramikmassen

Die Beschichtung der ZIRCONIA-TZP Prüfkörper fand zum einen mit der VITA VERBLENDKERAMIK D und zum anderen mit der VITA TITANKERAMIK (VITA Zahnfabrik, Bad Säckingen / Deutschland) statt. Während die VERBLENDKERAMIK D für die Beschichtung von Zirconia-TZP vom Hersteller vorgesehen ist, kann davon ausgegangen werden, dass sich auch die VITA TITANKERAMIK zu diesem Zweck eignet, da ihr WAK-Wert von $8,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [131] ebenfalls unterhalb des WAK-Wertes des Zirconia-TZP von $10,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [124] eingestellt ist. Die IN-CERAM ZIRCONIA Probekörper wurden mit der für das Vorgängervollkeramiksystem VITA In-Ceram Alumina vom Hersteller vorgesehenen Verblendkeramik VITADUR α (VITA Zahnfabrik, Bad Säckingen / Deutschland) beschichtet. Laut Untersuchungen von STEPHAN 1996, sind aufgrund des geringen Einflusses des Zirkonoxids im In-Ceram Zirconia auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten dieses Systems in diesem Fall keine WAK-Inkompatibilitäten zu erwarten [124].

4.1.4. Lagerungsbedingungen

In Anlehnung an Untersuchungen von PAULI [103] GREBE 1993 [51], MOORMANN 1993 [100] und WEHNERT 1996 [142] wurden die Prüfserien nach der Verblendung unterschiedlichen Lagerungsbedingungen vor dem Schertest nach SCHMITZ-SCHULMEYER [117] ausgesetzt.

Die eine Hälfte der Probekörper ist nach 24 Stunden Trockenlagerung (TR) bei Normalklima nach DIN 50014-23/50-2 getestet worden.

Die künstliche Alterung wurde bei der anderen Hälfte der Probekörper in Form von

20 000 Temperaturlastwechseln (Thermocycling, TC) im Wasserbad durchgeführt. Die Temperaturdifferenz betrug 50°C (+5°C ↔ +55°C), die Haltezeit der jeweiligen Temperaturstufe 60 Sekunden und die Überleitungszeit 5 Sekunden. Die Prüfung der Haftfestigkeit schloß sich unmittelbar daran an.

4.2. Modifikation der Prüfkörperoberflächen im Ionenimplantationsverfahren

Die Ionenimplantation ist ein Verfahren zur Veränderung von Eigenschaften fester Körper in oberflächennahen Schichten mit Hilfe energiereicher Ionen [65].

4.2.1. Das Physikalische Prinzip der Ionenimplantation

Bei dem Verfahren der Ionenimplantation werden Atome oder Moleküle ionisiert, in einem elektrostatischen Feld beschleunigt und anschließend in einen Festkörper geschossen (implantiert) [112].

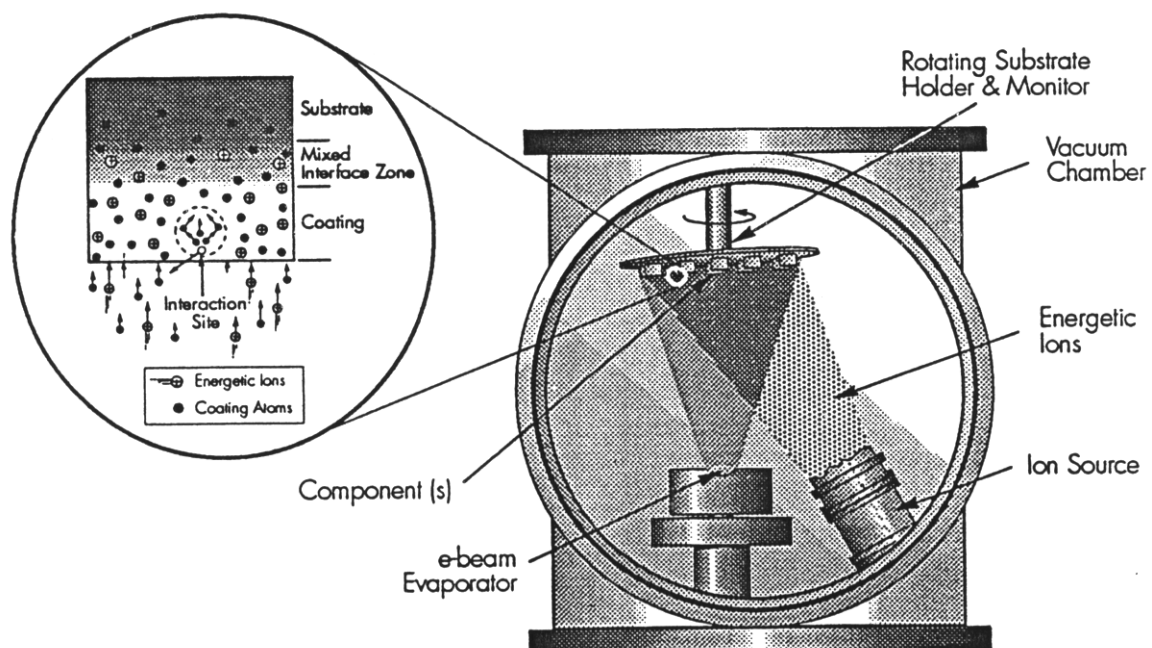


Abbildung 3: Ionenimplantationsapparatur [19]

Die beschleunigten Ionen dringen mit hoher kinetischer Energie [zwischen einigen Kiloelektronenvolt (KeV) bis einigen Millionen Elektronenvolt (MeV)] in den Festkörper ein [112]. Sie treten mit den dortigen Atomen in Wechselwirkung, verlieren ihre Energie und werden dadurch abgebremst. Dies geschieht zum einen

über die inelastische Anregung von Gitterschwingungen und zum anderen durch Atomstöße die zu Kaskaden von verlagerten Atomen im Festkörper führen. Die Primärstöße zwischen eingeschossenen Ionen und Festkörperatomen ergeben eine Stoßsequenz großer Reichweite in die Tiefe des beschossenen Fremdkörpers. Weiterhin erfolgen zwischen angestoßenen Festkörperatomen Sekundärstöße, mit abnehmender Energieübertragung. Infolge dieser Vorgänge entsteht ein sog. Ionenstoßkanal. Die eingeschossenen Ionen werden schließlich in einer bestimmten Tiefe, nach Abgabe ihrer hohen kinetischen Energie, in den Festkörper implantiert [102]. Es bildet sich eine Gauß-ähnliche Tiefenverteilung der implantierten Ionen [102] und eine oberflächliche Durchdringungszone zwischen den Fremdionen und den Atomen des beschossenen Fremdkörpers aus. Die Eindringtiefe der Ionen hängt außer von ihrer kinetischen Energie auch von ihrer Masse und der Masse der Atome des Festkörpers ab. Bei der Implantation mit hohen Ionendosen kann die Gitterstruktur des Festkörpers so verändert werden, dass amorphe Schichten entstehen [112].

Die im Ionenstoßkanal erzeugten Defekte sind bei der klassischen Anwendung der Ionenimplantation in der Halbleitertechnik in der Regel unerwünscht [57]. Deshalb wird der Festkörper nach dem Implantationsprozeß normalerweise einer defektausheilenden Wärmebehandlung (Tempern) unterzogen. Dabei findet eine von den Komponenten und der zugeführten Wärme abhängige chemische Reaktion zwischen implantierten Ionen und den Atomen des Wirtsgitters statt [102].

Durch die weitgehende Unabhängigkeit des Ionenimplantationsverfahrens von thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten wird ein „Einfrieren“ der entstandenen chemischen Verbindung ermöglicht [61]. Ein Vorteil dieses oberflächenmodifizierenden Verfahrens ist deshalb die Möglichkeit, beliebige Ion-Substrat-Kombinationen miteinander zu vereinen [112].

Durch den Ionenbeschuß ist es möglich, praktisch alle Eigenschaften der Festkörperoberfläche bzw. der oberflächennahen Schicht des Festkörpers zu verändern, Werkstoffoberflächen maßgeschneidert zu modifizieren und deren

physikalische und chemische Eigenschaften so zu verbessern, dass sich ihr Einsatzspektrum erweitern lässt [112, 5].

Die Ionenimplantation wird neben ihrem klassischen Einsatzgebiet in der Halbleitertechnik auch zur Veredelung von Oberflächen im Sinne eines Verschleiß- bzw. Korrosionsschutzes und bei optischen Materialien z.B. der Herstellung von Lichtleitern verwendet [5, 57]. In der Medizin findet das Ionenimplantationsverfahren Anwendung bei der Modifizierung von Implantatoberflächen zur verbesserten Osteointegration oder zur gezielten Veränderung der Eigenschaften von kieferorthopädischen Legierungen [121, 151, 19].

4.2.2. Siliziumionenimplantation der Keramiken ZrO_2 -TZP und In-Ceram Zirconia

In dieser Studie sind mit oben beschriebenen Verfahren Siliziumionen mit einer Ionenenergie von 20 KeV und einer Dosis von 1×10^{16} Ionen/cm² in die Prüfkörperoberfläche implantiert worden. Aufgrund ihrer hohen kinetischen Energie dringen diese Siliziumionen in die Zirkondioxid bzw. Aluminiumoxidoberfläche ein. Durch den Stoß eines einzelnen Siliziumions können Gerüstkeramikatome aus dem Atomverband gelöst werden und gegebenenfalls ihrerseits weitere Atome versetzen [112]. Infolge der Wechselwirkungen verlieren die einfallenden Siliziumionen durch Kollisionen mit den Atomen der Keramiken ihre kinetische Energie. Sie kommen auf regellosen Plätzen im Kristallgitter statistisch verteilt zur Ruhe. Dabei bilden sie eine Zirkondioxid- bzw. Aluminiumoxid-Silizium-Durchdringungszone aus.

In Abhängigkeit von der Ionenmasse und der Masse der Fremdkörperatome sowie der Implantationsparameter Ionenenergie und Ionendosis lässt sich berechnen, wie weit die Ionen in die Festkörperoberfläche eindringen [112, 57].

Berechnungen über die Eindringtiefe der implantierten Siliziumionen sind sehr aufwendig. Sie würden den Rahmen dieser Arbeit bei weitem überschreiten.

Durch die Kernstöße und Stoßkaskaden werden in den Kernkeramiken eine Vielzahl von Strahlenschäden und Versetzungen bis hin zur Ausbildung von amorphen Schichten erzeugt. Durch eine geeignete Temperaturbehandlung (Temperung, Ausheilen), kann das Kristallgitter restauriert werden. Um die Haftfestigkeit durch Rekristallisation der implantierten Kernkeramiken zusätzlich zur Oberflächenmodifikation zu steigern, wurde die eine Hälfte der ionenmodifizierten Prüfkörper bei 600 °C für 10 Minuten ohne Vakuum [112] vor dem Aufbrennen der Verblendkeramiken im Keramikbrennofen (Austromat 3001) getempert.

Während der Ionenimplantation kommt es außerdem zur Emission von Teilchen und Strahlung von der Keramikoberfläche. Das mögliche Herauslösen von Atomen der Gerüstkeramiken wird als Sputtering bezeichnet und begrenzt die maximal erreichbare Siliziumionenkonzentration im Festkörper auf 10-80 Atom % [36]. Bei den für den Implantationsprozess in dieser Studie gewählten Parametern ist von einer ausreichenden Siliziumionenkonzentration zur Verstärkung der Verbundhaftung mit Sicherheit auszugehen.

Der Vorteil des Ionenimplantationsverfahrens zur Verbesserung des Verbundes zwischen Verblend- und Gerüstkeramik liegt v.a. darin, dass die absolute Maßhaltigkeit der modifizierten Oberflächen gewährleistet bleibt, da keine zusätzlichen Schichten auf die Keramikoberfläche aufgebracht, sondern atomare Bausteine unter die Werkstoffoberfläche eingebracht werden [5]. Auf diese Weise sind beide Schichten innig miteinander verschmolzen und der Verbund ist nicht von den Dimensionen und mechanischen Eigenschaften einer dazwischenliegenden Schicht beeinträchtigt. Als weiteren Vorteil dieses Verfahrens ist in diesem Fall, die Begrenzung der Dotierung auf oberflächennahe Schichten zu nennen [112]. Durch die geringe Eindringtiefe der Ionen (im Nanometerbereich) ist ausschließlich die Kontaktzone den gewünschten Modifikationen ausgesetzt, wodurch Veränderungen der physikalisch - chemischen Eigenschaften des gesamten Keramikkörpers durch das implantierte Silizium ausgeschlossen sind. Zusätzlich ist davon auszugehen, dass nach Untersuchungen von HIOKI die Härte und Biegefestigkeit der Kontaktzone durch die Ionenimplantation zunehmen werden [60].

4.3. Prüfmethoden

4.3.1. Die Prüfung der Verbundfestigkeit

Die Testung der Haftfestigkeit der Verblendkeramik bei vollkeramischen Systemen ist grundsätzlich, sowohl durch den Druckbiegetest nach VOSS, als auch durch den Schertest nach SCHMITZ-SCHULMEYER u.a. möglich.

In Anlehnung an WEHNERT's 1996 [142] durchgeführten Untersuchungen über die Anwendung des Siliziumionenimplantationsverfahrens zur Verbesserung des Titan-Keramikhaftverbundes und unter dem Aspekt der technischen Reproduzier- und Vergleichbarkeit auf die Verbundhaftung bei vollkeramischen Systemen erfolgte die Prüfung im modifizierten Schertest nach SCHMITZ-SCHULMEYER [87].

4.3.2. Der modifizierte Schertest nach SCHMITZ-SCHULMEYER

Die Form der Prüfkörper für den SCHMITZ-SCHULMEYER-Schertest ist die eines quadratischen Würfels mit einer Kantenlänge von 5,9 mm. Sie werden auf einer Würfelfläche zur Hälfte mit der keramischen Verblendmasse bedeckt.

Die Prüfkörper werden in einem speziellen Scherwerkzeug positioniert. Der im Winkel von 45° angeschliffene und im Scherwerkzeug geführte Druckstempel wird so nahe wie möglich am Übergang der Gerüst- und Verblendkeramik arretiert. Dadurch wird vermieden, den Laststempel, durch ein nicht vollständig zu vermeidendes Biegemoment, unbeabsichtigt soweit von der Grenzfläche der Keramiken entfernt anzuordnen, dass die Biegefestigkeit der Verblendkeramik zu einem das Messergebnis beeinflussenden Faktor wird.

Die mit der Verblendkeramik versehenen Würfel werden in dem oben beschriebenen Scherwerkzeug fixiert und anschließend werden sie in einer mechanischen Druck- und Biegeprüfmaschine geprüft, wobei die Möglichkeit besteht, die Prüfkörper stets

in die gleiche Lage zum Laststempel zu führen. Der Laststempel wird nahe der Verbundzone positioniert und die keramische Verblendmasse durch den Laststempel mit einem Vorschub von 1,0 mm/min bis zum vollständigen Abscheren der Grundmasse belastet [87].

Der Quotient aus der zum Abscheren notwendigen Kraft und der Verblendfläche dient als Maß für die Verbundfestigkeit (Abbildung 4).

4.3.3. REM-Untersuchungen und Halbquantitative EDAX-Analysen

Es sollte in Anlehnung an die von WEHNERT 1996 durchgeführten Analysen [142], festgestellt werden, ob qualitative und quantitative Veränderungen an der Verbundzone im Vergleich der einzelnen Serien stattgefunden haben könnten.

REM-Rückstrahlbilder (Raster Elektronen Mikroskop) und halbquantitative EDAX-Analysen (Energy Dispersive Analysis of X-rays) wurden deshalb an speziell dafür hergestellten Probekörpern in bestimmten Abständen auf der Verbundzone und in deren Nähe angefertigt.

- Lage der Messpunkte:
1. 2 μm in der Gerüstkeramik
 2. auf der Verbundzone
 3. 2 μm in der Verblendkeramik
 4. 5 μm in der Verblendkeramik

Die Ergebnisse der EDAX-Analysen und der REM-Schnittbilder wurden mit den aus dem Scherversuch ermittelten Haftfestigkeitswerten verglichen.

4.4. Erstellung der Probekörper

4.4.1. Herstellung der Probekörper für den Schertest

Um aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen, wurden die unverblendeten Würfel auf ihre Maßgenauigkeit hin überprüft. Sie erwiesen sich mit einer Toleranz von 0,5 mm als maßhaltig. Die weiteren Arbeitsschritte zur Verblendung der Probekörper wurden mit größter Sorgfalt und unter konstanten Bedingungen durchgeführt.

Zur Herstellung identischer Prüfkörper und dabei übereinstimmender Durchführungsbedingungen diente vor allem die nach den technischen Daten Schmitz - Schulmeyers von KESSLER 1996 [101] entsprechend konzipierte und angefertigte Lehre, die es ermöglichte, 10 Prüfkörper gleichzeitig zu fixieren und zu beschichten.

Die in der oben beschriebenen Weise erstellten Prüfkörper wurden nach den Kriterien: Grundmaterial, Oberflächenkonditionierung, Thermische Behandlung, Verblendmaterialien und Lagerungsbedingungen in unterschiedliche Prüfserien eingeteilt (siehe Tabelle 1). Gemäß der Zielsetzung der Untersuchungen lassen sich alle Serien der übergeordneten Vergleichsgruppe ionenimplantierte Gerüstkeramik / nichtionenimplantierte Gerüstkeramik zuordnen.

Zirconia-TZP (Al ₂ O ₃ -gestrahlt)			In-Ceram Zirconia (Al ₂ O ₃ -gestrahlt)		
Nicht Ionenimplantiert	Ionenimplantiert		Nicht Ionenimplantiert	Ionenimplantiert	
Konv	Konv	Temp	Konv	Konv	Temp
VERBLENDKERAMIK D, TR / TC			VITADUR α, TR / TC		
VITA TITANKERAMIK, TR / TC					

Tabelle 1: Einteilung der Prüfserien (Konv = konventionell; Temp = getempert; TR = Trockenlagerung; TC = Thermocycling)

Für den verblendkeramischen Brennvorgang stand der Keramikofen AUSTROMAT 3001 (Dekema Dental-Keramiköfen GmbH, Freilassing / Deutschland) zur Verfügung. Dabei handelt es sich um einen mikroprozessorgesteuerten, frei programmierbaren und voll automatisch arbeitenden Keramikofen, der alle vom Hersteller geforderten Brandführungen, sowie deren Besonderheiten ermöglicht.

Nach Herstellerangaben durchgeführt, umfasste er für alle drei Keramiken zwei Dentinbrände sowie einen Glanzbrand. Mit der oben beschriebenen Lehre, wurden die keramischen Massen den Herstellerangaben entsprechend aufgetragen und gebrannt. Insgesamt wurden 18 Serien auf diese Weise erstellt.

Für jede Serie war es vorgesehen 12 Prüfkörper zu herzustellen, um eine statistisch gesicherte Aussage über die Haftfestigkeitswerte erhalten zu können. Nachdem sich jedoch einige Prüfkörper trotz sorgfältiger Herstellung als nicht auswertbar erwiesen, wurden Untersuchungsserien mit 14 Prüfkörpern erstellt und gegebenenfalls nach dem Zufallsverfahren 12 Prüfkörper zur Auswertung ausgewählt. Insgesamt sind dementsprechend 219 Prüfkörper angefertigt worden.

4.4.2. Erstellung der Probekörper für die REM-Schnittbilder und EDAX-Analysen

Für die REM- und EDAX-Analysen wurden für jede Gerüst- und Verblendkeramikkombination die entsprechenden Probekörper für die ionenimplantierten und nicht ionenimplantierten bzw. konventionell und getemperten Serien in der oben beschriebenen Weise angefertigt. Auf die Differenzierung der Lagerungsbedingungen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit und aufgrund der nicht messbaren Unterschiede (Nachweisgrenze der EDAX-Analyse liegt bei 0,5 bis 1%) verzichtet. Insgesamt wurden 9 Probekörper hergestellt.

Die Proben sind anschließend mittels Schleifscheiben eines Durchmessers von 200 mm verschiedener Korngrößen (46 μm , 35 μm , 26 μm , 22 μm , 18 μm , 15 μm , 10 μm , 5 μm) mit dem Schleifgerät PHOENIX ALPHA der Firma BUEHLER bearbeitet

worden. Die abschließende Hochglanzpolitur erfolgte mit dem Diamantschmiermittel der Firma JEAN WIRZ.

Vor der REM- und EDAX-Analyse wurden die Prüfkörper mittels 96% Ethanol 10 min im Ultraschallbad gereinigt. Zusätzlich wurde vor der EDAX-Analyse die zu untersuchende Oberfläche einer Ätzung mit 5%iger Flußsäure unterzogen, um Fehler bei der Analyse durch Verschmierungen der Keramiken durch das vorherige Schleifen und Polieren auszugleichen.

Für die REM-Untersuchung ist es notwendig, die angefertigten Proben leitfähig zu machen. Dazu wurden die Proben mit einem Gerät der Firma BALZERS UNION (Typ MED 010 TURBO) mit Kohlenstoff besputtert.

Die Durchführung der REM-Untersuchungen und der EDAX-Analysen erfolgte bei 2000 facher Vergrößerung an einem Elektronenmikroskop der Firma RÖNTEC (Berlin / Deutschland).

4.5. Der Schertest

Alle Scherversuche wurden mit der Universalprüfmaschine INSTRON MODELL 6025 durchgeführt. Die Prüfkörper wurden in der Einspannvorrichtung des Scherwerkzeuges mit Hilfe der Feststellschrauben in exakt gleicher Lage zum Laststempel fixiert. Eine Kraftmessdose von 1000 N kam zum Einsatz. Der Laststempel wurde an die Keramikoberfläche herangefahren und die Keramik mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1mm/min bis zum vollständigen Abscheren belastet. Die Kräfte, die zum Abscheren der Keramik führten, wurden in Newton gemessen, parallel durch ein entsprechendes Rechenprogramm per Computer aufgezeichnet, graphisch dargestellt und in den Messprotokollen festgehalten.

Die als Maß für die Haftfestigkeit dienende Scherspannung stellt sich als der Quotient aus der zum Abscheren der Keramik notwendigen Kraft F in Newton und der verblendeten Fläche A_0 in mm^2 dar. Um die aufgetretene Scherspannung berechnen zu können, wurde mit Hilfe eines Stereomikroskops mit eingebautem Okkularmikrometer, die Oberfläche der mit der Verblendkeramik ehemals bedeckten Fläche, nach dem Scherversuch vermessen. Anschließend wurde die aufgetretene Scherspannung in Megapascal (MPa) nach folgender Formel berechnet:

	N		Kraft F [N]
Scherspannung	—	=	—
	mm^2		Fläche [mm^2]

Abbildung 4: Gleichung zur Berechnung der Scherspannung

4.6. Die Versuchsauswertung mit Hilfe Statistischer Verfahren

Die Statistik gibt als eine wissenschaftliche Methode Auskunft darüber, mit welcher Wahrscheinlichkeit Unterschiede, Zusammenhänge und Gesetzmäßigkeiten in Stichprobenuntersuchungen rein zufällig sein können und inwieweit sie als allgemein, auch für ein größeres Kollektiv gültig, anzusehen sind [113, 11]. Dabei wird jede einzelne Untersuchungsreihe mit den dazugehörigen Messwerten als eine Stichprobe verstanden.

Als Maß der zentralen Tendenz der Messergebnisse der jeweiligen Versuchsreihen bzw. Stichproben wurde wegen der relativ starken Streuung der Messwerte verschiedener Serien der Medianwert gewählt. Der Medianwert hat im Gegensatz zum häufig zu statistischen Zwecken herangezogenen arithmetischen Mittelwert den Vorteil, nicht durch Extremwerte (Ausreißer) beeinflusst zu werden und vermeidet dadurch Fehlinterpretationen [113, 144].

Graphisch dargestellt wurden die einzelnen Ergebnisse in Form von Box-Whisker-Plots. Vorteile der Darstellung in Box-Plots sind neben der Angabe von Spannweite (Differenz zwischen größtem und kleinstem Wert der Beobachtungsreihe) und Interquartildistanz (Streuungsmaß) Hinweise auf die Schiefe (Lage des Medians in der Box) und mögliche Ausreißer der Verteilung und damit auch auf die anzuwendenden verteilungsunabhängigen oder parametrischen Methoden [113].

In dieser Untersuchung sollen die ausgewählten statistischen Tests Aussagen darüber ermöglichen, ob die unterschiedlichen Meßwerte der verschiedenen Untersuchungsreihen bzw. Stichproben nur durch Zufall zustande gekommen sind, oder ob die Unterschiede tatsächlich existieren. In diesem Fall ist davon auszugehen, daß sich die Meßergebnisse der verglichenen Untersuchungsreihen bzw. Stichproben tatsächlich unterscheiden und nicht auf Meßzufälligkeiten beruhen [113, 144].

Zunächst wurden die ermittelten Werte auf Normalverteilung mit Hilfe des KOLMOGROFF-SMIRNOFF Anpassungstests im Rahmen der Lilliefors-Schranken hin überprüft. Die Lilliefors-Modifikation des KOLMOGROFF-SMIRNOFF Tests ermöglichte eine exakte Prüfung der Daten auf Normalverteilung [114]. Dabei stellte sich heraus, daß nicht alle Meßwertreihen normalverteilt waren.

Zum paarweisen Vergleich der unterschiedlichen Versuchsserien kam deshalb der verteilungsfreie U-Test nach Mann und Whitney für unverbundene Stichproben zur Anwendung. Mit dem U-Test läßt sich die Nullhypothese H_0 testen, daß sich der durchschnittliche Rang der Meßwerte beider Stichproben nicht unterscheidet [11]. Die aufgestellte Nullhypothese wird verworfen, wenn $P < 0,05$ ist. Das Testergebnis wird dann als signifikant bezeichnet [113]. Die Berechnung der statistischen Daten erfolgt mit dem Statistikprogramm STATVIEW.